

Таблиця 4

Схема НС	Надійність НС	
	безвідмовність	ремонтотпридатність
№ 1, 1 насос робочий, 1 насос резервний	$T = 24289,3$ год. $\omega = 1/T = 0,0000412$ 1/год.	$T_B = 26,3$ год.
№ 2, 2 насоса робочих, 1 насос резервний	$T = 1634,7$ год. $\omega = 1/T = 0,000612$ 1/год.	$T_B = 21,4$ год.

Потрібно вказати, що на відміну від “Правил надання послуг” [1], СНиП 2.04.02-84 [2] дозволяє збільшити час ліквідації пошкодження трубопроводу діаметром до 400 мм для систем II та III категорії надійності до 10 і 12 год., а перерви у водопостачанні обмежити до 6 і 24 год., відповідно для кожної категорії надійності. На жаль, СНиП 2.04.02-84 не регламентує частоту перерв у постачанні води для всіх категорій надійності систем водопостачання, що свідчить про недосконалість цього нормативного документу.

1.Постанова Кабінету Міністрів України №630 від 21.07.2005 р. “Про затвердження Правил надання послуг з централізованого опалення, постачання холодної та гарячої води і водовідведення”.

2.СНиП 2.04.02-84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения.

Отримано 10.11.2011

УДК 628.543

В.А.КОВАЛЬЧУК, канд. техн. наук

Національний університет водного господарства та природокористування, м.Рівне

## ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ВЕЛИЧИНИ pH НА ЕФЕКТИВНІСТЬ РЕАГЕНТНОГО ВИДАЛЕННЯ АМОНІЙНОГО АЗОТУ ІЗ СТИЧНИХ ВОД

На основі теоретичного аналізу характеру взаємодії між іонами  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$  і  $PO_4^{3-}$  досліджений вплив величини pH на ефективність видалення амонійного азоту із стічних вод у вигляді важкорозчинного ортофосфату магнію-амонію  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ .

На основе теоретического анализа характера взаимодействия между ионами  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$  и  $PO_4^{3-}$  исследовано влияние величины pH на эффективность удаления аммонийного азота из сточных вод в виде труднорастворимого ортофосфата магния-аммония  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ .

Based on the theoretical analysis of the interaction between the ions  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$  and  $PO_4^{3-}$  investigated the effect of pH value on the removal efficiency of ammonia nitrogen from

wastewater in the form of sparingly soluble magnesium-ammonium phosphate  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ .

*Ключові слова:* стічні води, амонійний азот, реагентне видалення, ортофосфат магнію-амонію.

Ортофосфат магнію-амонію  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  (струвіт) є єдиною слабо розчинною сполукою [1], до складу якої входять одразу два біогенні елементи – азот і фосфор, що викликає значне зацікавлення можливістю їх видалення із стічних вод у вигляді цієї сполуки. Відомі методи очистки промислових стічних вод, які вміщують ортофосфати, введенням в них солей магнію і аміачної води з наступним відділенням утворюваного ортофосфату магнію-амонію [2]. Інтенсивно розвивається і знаходить поширення метод кристалізації струвіту із стічних вод [3] і навіть із сечовини, яка збирається відокремлено від фекалій [4]. Однак найбільш перспективним може бути видалення амонійного азоту у вигляді ортофосфату магнію-амонію із високонцентрованих за його вмістом стічних вод – тваринницьких комплексів, дріжджових, гідролізно-дріжджових і біохімічних заводів, де концентрація амонійного азоту може досягати 500-1500 мг/дм<sup>3</sup>. За цих умов не можуть ефективно використовуватися традиційні біологічні методи очистки стічних вод, оскільки при підвищених концентраціях амонійний азот негативно впливає на біохімічні процеси, викликаючи зменшення швидкості окислення забруднень [5]. Доцільність розглядуваного методу видалення амонійного азоту із стічних вод підкреслює та обставина, що ортофосфат магнію-амонію є цінним мінеральним добривом [6].

Останнім часом з'явилася значна кількість публікацій, присвячених процесу реагентного видалення із стічних вод амонійного азоту з утворенням ортофосфату магнію-амонію [7-9], однак вони мають здебільшого прикладний характер, що робить необхідним розгляд теоретичних передумов цього процесу.

Закономірності процесу реагентного видалення амонійного азоту можуть бути встановлені на основі аналізу характеру взаємодії між іонами  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$  і  $PO_4^{3-}$ . При цьому мають обов'язково враховуватися процеси гідролізу і дисоціації продуктів гідролізу цих іонів.

Утворення ортофосфату магнію-амонію відбувається відповідно до реакції



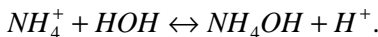
Виділення ортофосфату магнію-амонію у вигляді твердої фази буде відбуватися, коли виявиться перевищенням його добуток розчинності

$$DP = f_I[NH_4^+] \cdot f_{II}[Mg^{2+}] \cdot f_{III}[PO_4^{3-}], \quad (2)$$

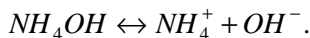
де  $f_I$ ,  $f_{II}$ ,  $f_{III}$  – коефіцієнти активності відповідно одно-, дво- і тривалентних іонів;  $[NH_4^+]$ ,  $[Mg^{2+}]$ ,  $[PO_4^{3-}]$  – концентрація іонів у розчині, г-іон/л.

В умовах встановленої хімічної рівноваги у розчині міститимуться іони  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$ , а також продукти їх гідролізу.

Гідроліз іонів амонію відбувається відповідно реакції



Продукти гідролізу дисоціюють за рівнянням



Константа дисоціації (для 25 °C) становить [1]

$$\frac{f_I[NH_4^+] \cdot f_I[OH^-]}{[NH_4OH]} = 1,8 \cdot 10^{-5}. \quad (3)$$

Загальний вміст іонів амонію і продуктів його гідролізу в розчині  $X_p$  становитиме

$$X_p = [NH_4^+] + [NH_4OH]. \quad (4)$$

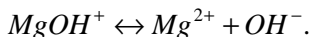
Після перетворення рівнянь (3) і (4) отримаємо

$$\beta_1 = \frac{[NH_4^+]}{X_p} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{1,8 \cdot 10^{-5} + f_I^2[OH^-]}. \quad (5)$$

Гідроліз іонів магнію відбувається відповідно реакції



Продукти гідролізу, у свою чергу, дисоціюють за рівнянням



Із виразу для константи нестійкості комплексного іону  $MgOH^+$  (для 25 °C) отримаємо [1]

$$\frac{f_{II}[Mg^{2+}] \cdot f_I[OH^-]}{f_I[MgOH^+]} = 2,63 \cdot 10^{-3}. \quad (6)$$

Загальний вміст іонів магнію і продуктів його гідролізу в розчині  $Y_p$  становитиме

$$Y_p = [Mg^{2+}] + [MgOH^+]. \quad (7)$$

Із виразів (6) і (7) отримаємо

$$\beta_2 = \frac{[Mg^{2+}]}{Y_p} = \frac{2,63 \cdot 10^{-3}}{2,63 \cdot 10^{-3} + f_{II}[OH^{-}]} \quad (8)$$

Загальний вміст фосфатів у розчині становить

$$Z_p = [PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^{-}] + [H_3PO_4] \quad (9)$$

Ортофосфорна кислота дисоціює у три ступені:

$$K_1 = \frac{f_I[H^{+}] \cdot f_I[H_2PO_4^{-}]}{[H_3PO_4]}, \quad (10)$$

$$K_2 = \frac{f_I[H^{+}] \cdot f_{II}[HPO_4^{2-}]}{f_I[H_2PO_4^{-}]}, \quad (11)$$

$$K_3 = \frac{f_I[H^{+}] \cdot f_{III}[PO_4^{3-}]}{f_{II}[HPO_4^{2-}]} \quad (12)$$

Після перетворень виразів (10)- (12) отримаємо вираз

$$\beta_3 = \frac{[PO_4^{3-}]}{Z_p} = \frac{K_1 K_2 K_3 \cdot f_I f_{II}}{K_1 K_2 K_3 \cdot f_I f_{II} + K_1 K_2 \cdot f_I^2 f_{III}[H^{+}] + K_1 \cdot f_I^2 [H^{+}]^2 + f_I^4 f_{II} f_{III}[H^{+}]^3} \quad (13)$$

Позначимо загальний вміст амонійного азоту, магнію і фосфатів після введення реагентів у стічні води символами  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , а їх вміст у осаді ортофосфату магнію-амонію символами  $X_{TB}$ ,  $Y_{TB}$ ,  $Z_{TB}$ . Ефективність вилучення амонійного азоту, магнію і фосфатів у частках одиниці у цьому випадку можна визначити із виразів:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{X_{TB}}{X} \\ \alpha_2 &= \frac{Y_{TB}}{Y} \\ \alpha_3 &= \frac{Z_{TB}}{Z} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Для осаду ортофосфату магнію-амонію справедливі відношення:

$$\left. \begin{aligned} \frac{X_{TB}}{Y_{TB}} &= \frac{\alpha_1 X}{\alpha_2 Y} = 1 \\ \frac{X_{TB}}{Z_{TB}} &= \frac{\alpha_1 X}{\alpha_3 Z} = 1 \end{aligned} \right\},$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_2 &= \alpha_1 \frac{X}{Y} = \frac{\alpha_1}{n_Y} \\ \alpha_3 &= \alpha_1 \frac{X}{Z} = \frac{\alpha_1}{n_Z} \end{aligned} \right\}, \quad (15)$$

де  $n_Y$  – вміст магнію у стічних водах, виражений у частках від концентрації, стехіометричної до початкової концентрації амонійного азоту  $X$  ;  
 $n_Z$  – вміст фосфатів у стічних водах, виражений у частках від концентрації, стехіометричної до початкової концентрації амонійного азоту  $X$  .

З урахуванням виразів (14) і (15) можна записати:

$$\left. \begin{aligned} X_p &= (1 - \alpha_1) \cdot X \\ Y_p &= n_Y \left(1 - \frac{\alpha_1}{n_Y}\right) \cdot X \\ Z_p &= n_Z \left(1 - \frac{\alpha_1}{n_Z}\right) \cdot X \end{aligned} \right\}. \quad (16)$$

Перемноживши ліві та праві частини виразів (5), (8), (13) і виконавши нескладні перетворення з урахуванням виразів (2) і (16), отримаємо в неявному вигляді рівняння

$$(1 - \alpha_1) \left(1 - \frac{\alpha_1}{n_Y}\right) \left(1 - \frac{\alpha_1}{n_Z}\right) = \frac{DP}{X^3 \cdot n_Y n_Z \cdot \beta_1 \beta_2 \beta_3 \cdot f_I f_{II} f_{III}}. \quad (17)$$

Рівняння (5), (8), (13), (17), що описують стан встановленої хімічної рівноваги, дозволяють оцінити вплив технологічних параметрів на ефективність процесу реагентного видалення амонійного азоту ( $\alpha_1$ ): початкової концентрації амонійного азоту в очищуваних стічних водах ( $X$ ), доз магнію та фосфатів, що вводяться в стічні води ( $n_Y$  і  $n_Z$ ), рН стічних вод (через коефіцієнти  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ), температури стічних вод (через добуток розчинності  $DP$ ).

Вплив величини рН проявляється у зміні кількості іонів амонію, магнію і фосфатів, які знаходяться в рівновазі з осадом ортофосфату магнію-амонію.

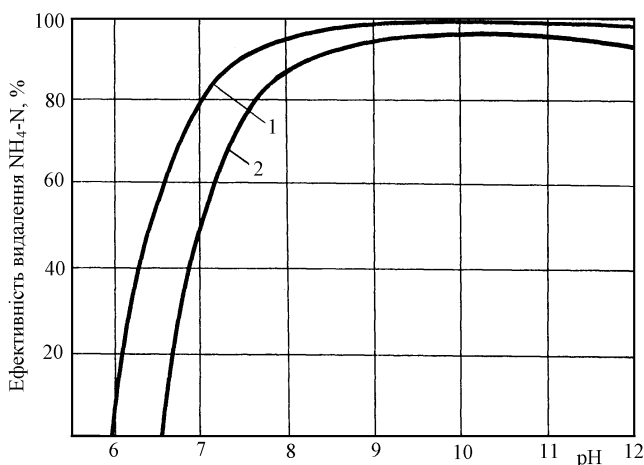
Для визначення оптимальної, з точки зору видалення амонійного азоту, величини рН, припустимо, що у стічних водах містяться стехіометричні кількості магнію і фосфатів ( $n_Y = n_Z = 1$ ). У цьому випадку рівняння (17) можна записати у вигляді:

$$\alpha_1 = 1 - \frac{1}{X} \sqrt[3]{\frac{DP}{\beta_1 \beta_2 \beta_3 \cdot f_I f_{II} f_{III}}}. \quad (18)$$

На рисунку зображено залежності ефективності видалення амонійного азоту від величини рН, отримані за рівнянням (18). Розрахунки виконані для концентрацій амонійного азоту 500 і 1000 мг/дм<sup>3</sup>. Значення інших величин прийняті для температури 25 °С за довідковою літературою [1]: добуток розчинності ортофосфату магнію-амонію  $DP = 2,5 \cdot 10^{-13}$ ; константи дисоціації ортофосфорної кислоти  $K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$ . Значення коефіцієнтів  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  визначали за формулами (5), (8) і (13). Значення коефіцієнтів активності обчислювали за формулою Дебая-Гюккеля [10]

$$\lg f = -\frac{0,511 \cdot d^2 \sqrt{\mu}}{1 + 1,5 \sqrt{\mu}} + 0,2 \mu d^2, \quad (19)$$

де  $d$  – валентність іону;  $\mu$  – іонна сила.



Розрахункова ефективність видалення амонійного азоту при різних значеннях рН і вихідних концентраціях у стічних водах амонійного азоту:  
1 – 500 мг/дм<sup>3</sup>; 2 – 1000 мг/дм<sup>3</sup>.

Іонну силу визначали за формулою

$$\mu = 0,5 \sum_{i=1}^N C_i \cdot d_i^2, \quad (20)$$

де  $C_i$  – концентрація іонів, г-іон/дм<sup>3</sup>.

При визначенні іонної сили враховувалися не тільки іони, що містяться в стічних водах, але й іони, що вносяться в стічні води у вигляді реагентів.

Аналіз отриманих результатів показує, що максимальна ефективність видалення амонійного азоту повинна досягатися при рН 9,5-11. Однак, враховуючи існуючі вимоги, згідно з якими обмежується величина рН стічних вод, які надходять на біологічну очистку, слід вважати за доцільне здійснювати видалення амонійного азоту при рН 8,0-8,5. При цьому ефективність видалення амонійного азоту в порівнянні з максимальною зменшиться на 4-10%.

1.Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч; под общ. ред. А.Т. Пилипенко. – 5-е изд., перераб. и доп. – К. : Наук. думка, 1987. – 829 с.

2.Shua L. An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant / L. Shua, P. Schneidera, V. Jegatheesana, J. Johnsonb // *Bioresource Technology*. – 2006. – Vol. 97 (17). – P.2211-2216.

3.Suzuki K. Removal and recovery of phosphorous from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device / K. Suzuki, Y. Tanaka, K. Kuroda, D. Hanajima, Y. Fukumoto // *Bioresource Technology*. – 2007. – Vol. 98. – P.1573-1578.

4.Ronteltap M. Phosphorus recovery from source-separated urine through the precipitation of struvite: Dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences in Swiss Federal Institute of Technology/ M. Ronteltap. – Zurich, 2009. – 111 p.

5.Биологическая очистка производственных сточных вод: Процессы, аппараты и сооружения / [Яковлев С.В., Скирдов И.В., Швецов В.Н. и др.]; под ред. С.В. Яковлева. – М. : Стройиздат, 1985. – 208 с.

6.Комплексные удобрения / В.Г. Минеев, В.П. Грызлов, Р.И. Синдяшкина и др.; под ред. В.Г. Минеева. – М.: Агропромиздат, 1986. – 252 с.

7.Ali M.I. Nutrient Recovery from Piggery Effluents / M.I. Ali, P.A. Schneider, N. Hudson // *School of Engineering, James Cook University*. – Townsville, Australia. – 2011. – 6 p.

8.Liao P.H. Removal of nitrogen from swine manure wastewaters by ammonia stripping / P.H. Liao, A. Chen, K.V. Lo // *Bioresource Technology*. – 1995. – Vol. 54 (1). – P.17-20.

9.Doyle J.D. Struvite formation, control and recovery / J.D. Doyle, S.A. Parsons // *Water Research*. – 2002. – Vol. 36 (16). – P.3925-3940.

10.Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

*Отримано 07.11.2011*